

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

RE 12 SEP 2003

WIPO

PCT

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



10/525880  
Rec'd PCT/PTO 24 FEB 2005

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 38 912.8

**Anmeldetag:** 24. August 2002

**Anmelder/Inhaber:** MTU Friedrichshafen GmbH, Friedrichshafen/DE

**Bezeichnung:** Elektronisch leitender Reformierkatalysator für eine Brennstoffzelle und Verfahren zur Herstellung eines solchen

**IPC:** H 01 M 8/06

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 8. Juli 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

*Jeck*

MTU Friedrichshafen GmbH

Friedrichshafen, 20. August 2002

5

## ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein elektronisch leitender Reformierkatalysator für eine Brennstoffzelle, insbesondere für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, enthaltend Teilchen eines wasseradsorbierenden Substratmaterials (6) und Teilchen eines auf dem Substratmaterial (6) befindlichen Katalysatormaterials (7) beschrieben. Erfindungsgemäß ist das Substratmaterial (6) selbst elektronisch leitend. Vorzugsweise überschreitet die spezifische Leitfähigkeit des Reformierkatalysators (4) unter Betriebsbedingungen 1 S/cm.

(Fig. 2)

20

25

30

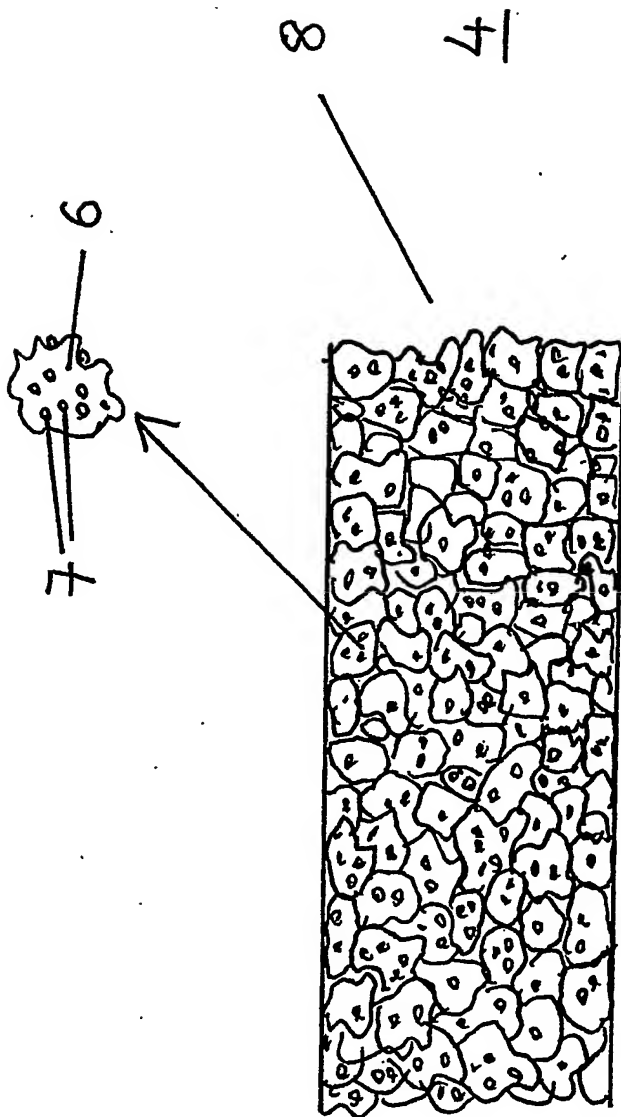


Fig. 2

MTU Friedrichshafen GmbH

Friedrichshafen, 20. August 2002

5

**Elektronisch leitender Reformierkatalysator für eine Brennstoffzelle und Verfahren zur Herstellung eines solchen**

10 Die Erfindung betrifft einen elektronisch leitenden Reformierkatalysator für eine Brennstoffzelle, insbesondere für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, der Teilchen eines wasseradsorbierenden Substratmaterials und Teilchen eines auf dem Substratmaterial befindlichen Katalysatormaterials enthält.

15 Bei Brennstoffzellen, insbesondere bei Schmelzkarbonatbrennstoffzellen werden vorzugsweise in die Anodenhalbzelle eingebaute Katalysatoren zur internen Reformierung des Brenngases verwendet. Dabei sind die Katalysatoren in Form von flächenartig ausgedehnten Gebilden zwischen einer benachbarte Brennstoffzellen trennenden Bipolarplatte und einem die Anode elektrisch kontaktierenden Anodenstromkollektor  
20 untergebracht. Das bedeutet, dass der Katalysator die beiden genannten Komponenten der Brennstoffzelle über seine gesamte Fläche elektronisch leitend verbinden muss.

Bisher bekannte interne Reformierkatalysatoren dieser Art bestehen allgemein aus einer elektronisch leitenden Trägerstruktur, welche diese elektrische Verbindung herzustellen in der Lage ist, und dem auf eine Vielzahl von Teilchen oder Partikel verteilten  
25 Katalysatormaterial, welches in der Trägerstruktur untergebracht ist. So ist beispielsweise aus der WO 97/49138 eine Katalysatorbaugruppe zur internen Reformierung in einer Brennstoffzelle bekannt, die einen aus einem elektrisch leitenden, metallischen Material hergestellten Stromkollektor mit voneinander beabstandeten hervorstehenden Bereichen  
30 und ein in Form von makroskopischen Teilchen bestehendes und zwischen den hervorstehenden Bereichen verteiltes Katalysatormaterial enthält. Der Stromkollektor

bildet über seine vorstehenden Bereiche eine elektronisch leitfähige Verbindung zwischen dem Bipolarblech und der Anode der Brennstoffzelle. Aus der US 4,618,543 ist ein Reformierkatalysator zur internen Reformierung in einer Brennstoffzelle bekannt, bei dem ein in mikroskopischen Teilchen vorliegendes Katalysatormaterial in den Hohlräumen einer

5 porösen metallischen Masse untergebracht ist. Die poröse metallische Masse bildet eine elektronisch leitfähige Verbindung zwischen dem Bipolarblech und der Anode der Brennstoffzelle. Aus dem japanischen Patent Abstract 61260555 A ist ein Katalysator zur internen Reformierung in einer Brennstoffzelle bekannt, bei dem eine Katalysatorschicht auf einer Seite einer leitenden porösen Platte vorgesehen ist, welche auf ihrer anderen

10 Seite eine durch ein poröses Metall gebildete Elektrodenschicht trägt und bei der sich zwischen der Katalysatorschicht und der leitenden porösen Platte eine als Strömungsweg für das Brenngas dienende poröse Abstandsschicht befindet. Schließlich ist aus dem japanischen Patent Abstract 62139273 A eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle bekannt, bei der ein metallisches Netz oder eine metallische poröse Platte ein Kernmaterial eines

15 Reformierkatalysators bildet.

Die Aufgabe der Erfindung ist es einen elektronisch leitenden Reformierkatalysator für eine Brennstoffzelle, insbesondere für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle zu schaffen, der mit geringem Aufwand und kostengünstig herstellbar ist.

20 Diese Aufgabe wird durch den im Anspruch 1 angegebenen elektronisch leitenden Reformierkatalysator gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen desselben sind in den Unteransprüchen angegeben.

25 Weiterhin soll durch die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines solchen elektronisch leitenden Reformierkatalysators geschaffen werden.

Das Verfahren ist im Anspruch 15 angegeben. Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in den Unteransprüchen angegeben.

Schließlich soll eine Brennstoffzelle, insbesondere eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle mit einem elektronisch leitenden Reformierkatalysators, der mit geringem Aufwand und kostengünstig darstellbar ist, geschaffen werden.

- 5 Durch die Erfindung wird ein elektronisch leitender Reformierkatalysator für eine Brennstoffzelle, insbesondere für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, geschaffen. Der Reformierkatalysator enthält Teilchen eines wasseradsorbierenden Substratmaterials und Teilchen eines auf dem Substratmaterial befindlichen Katalysatormaterials . Erfindungsgemäß ist dass das Substratmaterial selbst elektronisch leitend.

10

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Reformierkatalysators ist es, dass der Bedarf an Material für den Anodenstromkollektor wesentlich vermindert werden kann. Ein weiterer Vorteil ist die einfach und kostengünstige Herstellbarkeit des Reformierkatalysators.

15

Vorzugsweise überschreitet die die spezifische Leitfähigkeit des Reformierkatalysators unter Betriebsbedingungen 1 S/cm.

20

Vorzugsweise ist das Substratmaterial durch ein elektronisch leitfähiges Metalloxid gebildet.

25

Gemäß bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Reformierkatalysators ist das Substratmaterial durch eines oder mehrere aus der Gruppe enthaltend ZnO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiFeO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> gebildet.

30

Hierbei kann das Substratmaterial durch eines oder mehrere aus der Gruppe enthaltend aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO), indiumdotiertes Zinnoxid (ITO) oder antimondotiertes Zinnoxid (ATO) gebildet sein.

Vorzugsweise ist das Katalysatormaterial durch Nickel gebildet.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Teilchen des Katalysatormaterials in Form von kleinen Inselchen auf dem Substratmaterial vorhanden.

5

Vorzugsweise liegt hierbei die Größe der Inselchen des Katalysatormaterials im Bereich einiger Nanometer.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Katalysator in Form einer Schicht hergestellt.

10

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform hiervon ist der Katalysator in Form eines folienartigen Flächenmaterials hergestellt.

Gemäß einer anderen vorteilhaften Ausführungsform hiervon ist der Katalysator in Form einer auf eine Komponente der Brennstoffzelle aufgetragenen Beschichtung hergestellt.

15

Hierbei kann die den Katalysator bildende Beschichtung insbesondere auf einen Stromkollektor der Brennstoffzelle aufgebracht sein.

20

Gemäß einer Alternative kann die den Katalysator bildende Beschichtung auf ein Bipolarblech der Brennstoffzelle aufgebracht sein.

Weiterhin wird durch die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines elektronisch leitenden Reformierkatalysators der vorstehenden genannten Art geschaffen.

25

Erfindungsgemäß wird ein Schlicker oder eine Paste aus dem das Katalysatormaterial tragenden Substratmaterial hergestellt, der Schlicker oder die Paste zu einer Schicht geformt, und die Schicht gesintert.

Vorzugsweise kann die Formgebung der Schicht durch Foliengießen, Tauchen, Sprühen, Walzen oder Rakeln erfolgen.

30

Gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Sintern der Schicht in einem eigenen Verfahrensschritt während des Herstellungsprozesses außerhalb der Brennstoffzelle erfolgen.

- 5    Gemäß einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Sintern der Schicht in situ beim Anfahren der Brennstoffzelle bei bereits eingebautem Katalysator erfolgen.

Schließlich wird durch die Erfindung eine Brennstoffzelle, insbesondere eine

- 10    Schmelzkarbonatbrennstoffzelle mit einem Reformierkatalysator der oben angegebenen Art geschaffen.

Im folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand der Figur erläutert. Es zeigt:

15

Figur 1 eine schematisierte perspektivische Explosionsansicht der Halbzelle einer Schmelzkarbonatbrennstoffzelle gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung; und

20

Figur 2 eine stark vergrößerte und stark schematisierte Schnittdarstellung durch einen Reformierkatalysator gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung.

25

Bei der in Figur 1 dargestellten Halbzelle einer Schmelzkarbonatbrennstoffzelle ist eine Elektrode 1 (Anode) auf einer Seite einer Elektrolytmatrix 2 vorgesehen. An der Rückseite der Elektrode 1 befindet sich ein Stromkollektor 3, der durch einen leitfähigen Schaum oder durch eine Streckmetallstruktur gebildet sein kann und in der Figur 1 stark schematisiert dargestellt ist. Wiederum an der Rückseite des Stromkollektors 3 ist eine Katalysatorschicht 4 vorgesehen, die einen Reformierkatalysator zur internen

30

Reformierung des der Halbzelle zugeführten Brenngases bildet. Ein an der Rückseite des Katalysators 4 vorgesehenes Bipolarblech 5 bildet die Trennung und elektrische Kontaktierung der dargestellten (anodenseitigen) Halbzelle gegen eine nicht dargestellte



(kathodenseitige) Halbzelle einer weiteren Brennstoffzelle, wie sie typischerweise in großer Anzahl in einem Brennstoffzellenstapel vorgesehen sind.

Die stark vergrößerte und stark schematisierte Schnittansicht der Figur 2 zeigt, dass der Reformierkatalysator 4 eine Schicht 8 enthält, die aus Teilchen eines Substratmaterials 6 gebildet ist, auf welchem sich Teilchen eines Katalysatormaterials 7 befinden. Das Substratmaterial 6 ist gut wasseradsorbierend und ist elektronisch leitend. Die spezifische Leitfähigkeit des gesamten Reformierkatalysators 4 soll unter Betriebsbedingungen 1 S/cm überschreiten.

Das Substratmaterial 6 ist durch ein elektronisch leitfähiges Metalloxid gebildet, beispielsweise durch eines oder mehrere aus der Gruppe enthaltend ZnO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiFeO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>.

Alternativ kann das Substratmaterial 6 durch ein mit Fremdionen dotiertes wasseradsorbierendes Material gebildet sein, beispielsweise durch eines oder mehrere aus der Gruppe enthaltend aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO), indiumdotiertes Zinnoxid (ITO) oder antimon-dotiertes Zinnoxid (ATO).

Das Katalysatormaterial 7 ist durch Nickel gebildet, wobei die Teilchen des Katalysatormaterials 7 in Form von kleinen Inselchen auf dem Substratmaterial 6 vorhanden sind. Die Größe der Inselchen des Katalysatormaterials 7 liegt im Bereich einiger Nanometer.

Die Herstellung des Reformierkatalysators 4 erfolgt vorzugsweise dadurch, dass ein Schlicker oder eine Paste aus dem das Katalysatormaterial 7 tragenden Substratmaterial 6 gebildet wird, dass der Schlicker oder die Paste zu einer Schicht 8 geformt wird, und dass die Schicht 8 gesintert wird, um einen Verbund zu bilden. Die Formgebung der Schicht 8 kann durch Foliengießen, Tauchen, Sprühen, Walzen oder Rakeln erfolgen. Das Sintern der Schicht 8 kann in einem eigenen Verfahrensschritt während des Herstellungsprozesses

außerhalb der Brennstoffzelle erfolgen oder das Sintern der Schicht 8 kann in situ beim Anfahren der Brennstoffzelle bei bereits eingebautem Katalysator 4 erfolgen.

Bei den dargestellten Ausführungsbeispielen wird der Katalysator 4 in Form einer Schicht 8 hergestellt. Diese Schicht 8 kann ein eigenes folienartiges Flächenmaterial bilden, oder die Schicht kann in Form einer Beschichtung auf eine Komponente der Brennstoffzelle aufgebracht werden, beispielsweise auf den Stromkollektor 3, oder das Bipolarblech 5, vergleiche Figur 1.

Durch die Erfindung wird ein in hohem Maße aktiver elektronisch leitender Reformierkatalysator zur internen Reformierung in einer Brennstoffzelle, insbesondere einer Schmelzkarbonatbrennstoffzelle geschaffen.

Bezugszeichenliste

	1	Elektrode
	2	Elektrolytmatrix
5	3	Stromkollektor
	4	Reformierkatalysator
	5	Bipolarblech
	6	Substratmaterial
	7	Katalysatormaterial
10	8	Schicht

15

20

25

30

MTU Friedrichshafen GmbH

Friedrichshafen, 20. August 2002

5

## PATENTANSPRÜCHE

10

1. Elektronisch leitender Reformierkatalysator für eine Brennstoffzelle, insbesondere für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, enthaltend Teilchen eines wasseradsorbierenden Substratmaterials (6) und Teilchen eines auf dem Substratmaterial (6) befindlichen Katalysatormaterials (7), dadurch gekennzeichnet, dass das Substratmaterial (6) selbst elektronisch leitend ist.

15

2. Reformierkatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die spezifische Leitfähigkeit des Reformierkatalysators (4) unter Betriebsbedingungen 1 S/cm überschreitet.

20

3. Reformierkatalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Substratmaterial (6) durch ein elektronisch leitfähiges Metalloxid gebildet ist.

25

4. Reformierkatalysator nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Substratmaterial (6) durch eines oder mehrere aus der Gruppe enthaltend ZnO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiFeO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> gebildet ist.

5. Reformierkatalysator nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Substratmaterial (6) durch ein mit Fremdionen dotiertes wasseradsorbierendes Material gebildet ist.

30

6. Reformierkatalysator nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Substratmaterial (6) durch eines oder mehrere aus der Gruppe enthaltend

aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO), indiumdotiertes Zinnoxid (ITO) oder antimondotiertes Zinnoxid (ATO) gebildet ist.

7. Reformierkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,  
5 dass das Katalysatormaterial (7) durch Nickel gebildet ist.

8. Reformierkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,  
dass die Teilchen des Katalysatormaterials (7) in Form von kleinen Inselchen auf dem  
Substratmaterial (6) vorhanden sind.

10

9. Reformierkatalysator nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe  
der Inselchen des Katalysatormaterials (7) im Bereich einiger Nanometer liegt.

10. Reformierkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet,  
15 dass der Katalysator (4) in Form einer Schicht (8) hergestellt ist.

11. Reformierkatalysator nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der  
Katalysator (4) in Form eines folienartigen Flächenmaterials hergestellt ist.

20 12. Reformierkatalysator nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der  
Katalysator (4) in Form einer auf eine Komponente der Brennstoffzelle aufgetragenen  
Beschichtung hergestellt ist.

25 13. Reformierkatalysator nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die den  
Katalysator (4) bildende Beschichtung auf einen Stromkollektor (3) der Brennstoffzelle  
aufgebracht ist.

30 14. Reformierkatalysator nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die den  
Katalysator (4) bildende Beschichtung auf ein Bipolarblech (5) der Brennstoffzelle  
aufgebracht ist.

15. Verfahren zur Herstellung eines elektronisch leitenden Reformierkatalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass ein Schlicker oder eine Paste aus dem das Katalysatormaterial (7) tragenden Substratmaterial (6) hergestellt wird, dass der Schlicker oder die Paste zu einer Schicht (8) geformt wird, und dass die Schicht (8) gesintert wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Formgebung der Schicht (8) durch Foliengießen, Tauchen, Sprühen, Walzen oder Rakeln erfolgt.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Sintern der Schicht (8) in einem eigenen Verfahrensschritt während des Herstellungsprozesses außerhalb der Brennstoffzelle erfolgt.

18. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Sintern der Schicht (8) in situ beim Anfahren der Brennstoffzelle bei bereits eingebautem Katalysator (4) erfolgt.

19. Brennstoffzelle, insbesondere Schmelzkarbonatbrennstoffzelle mit einem Reformierkatalysator (4) nach einem der Ansprüche 1 bis 18.

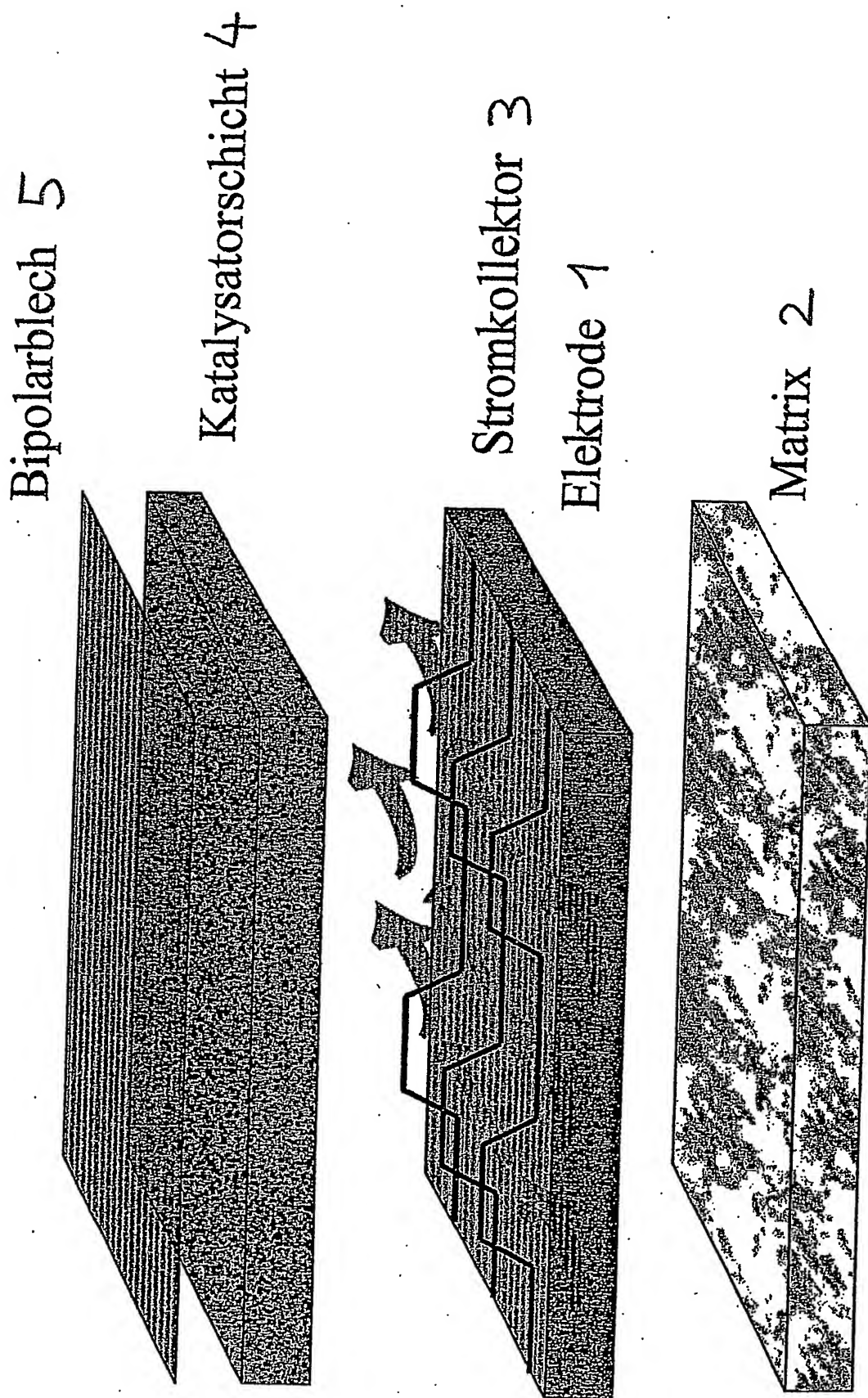


Fig. 1

2/2.

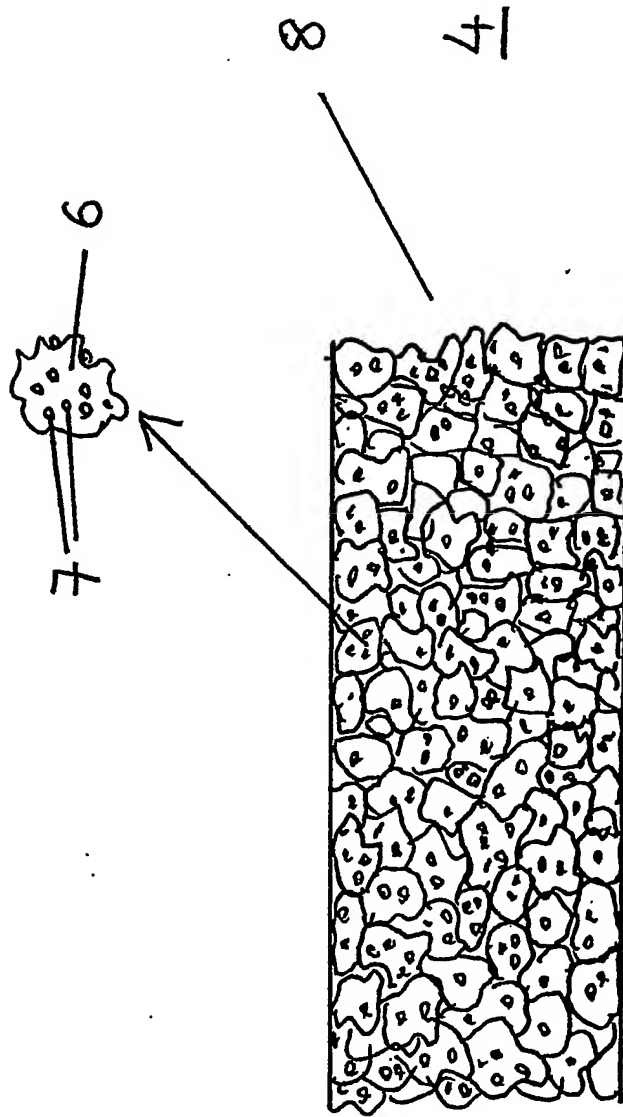


Fig. 2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**